

LAMINATED FILM AND CONTAINER

Patent number: JP2001315267
Publication date: 2001-11-13
Inventor: HIDAKA YASUMASA; YAMAGUCHI TAKAZO
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- international: B32B27/08; B32B27/36; B65D65/40; C08L67/00;
C08L101/02; C08L101/06
- european:
Application number: JP20000136238 20000509
Priority number(s): JP20000136238 20000509

Report a data error here

Abstract of JP2001315267

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated film having excellent flexibility without impairing characteristics such as high gas barrier properties or the like of a liquid crystalline polymer and exhibiting a sufficient heat sealing strength in the case of bag making and a container made by using the film. **SOLUTION:** The laminated film comprises a first layer made of a liquid crystalline polymer layer (A) exhibiting an optical anisotropy at a melting time and a second layer containing a heat sealing layer (B) in such a manner that the first layer and the second layer are laminated. In this case, a thickness of the first layer is 3 to less than 15 μm , and the thickness of the second layer is 35 to less than 200 μm . The film is used for the container.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-315267

(P2001-315267A)

(43) 公開日 平成13年11月13日 (2001. 11. 13)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	サーチコード(参考)
B 3 2 B 27/08		B 3 2 B 27/08	3 E 0 8 6
27/36		27/36	4 F 1 0 0
B 6 5 D 65/40		B 6 5 D 65/40	D 4 J 0 0 2
C 0 8 L 67/00		C 0 8 L 67/00	
// (C 0 8 L 67/00		(C 0 8 L 67/00	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-136238(P2000-136238)	(71) 出願人	000002098 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成12年5月9日(2000. 5. 9)	(72) 発明者	日高 康昌 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(72) 発明者	山口 登造 茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式 会社内
		(74) 代理人	100081514 弁理士 酒井 一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルムおよび容器

(57) 【要約】

【課題】 液晶性ポリマーの有する高度なガスバリア性等の特性を損なわず、柔軟性に優れ、かつ製袋した際に十分なヒートシール強度を発現する積層フィルムと、該フィルムを用いてなる容器とを提供すること。

【解決手段】 熔融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー層(A)からなる第一層と、ヒートシール層(B)を含む第二層とを備え、第一層と第二層とが積層した積層フィルムであって、前記第一層の厚さが3 μ m以上15 μ m未満であり、且つ前記第二層の厚さが、3.5 μ m以上20.0 μ m未満である積層フィルム及び該フィルムを用いた容器。

(2)

特開2001-315267

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー層(A)からなる第一層と、ヒートシール層(B)を含む第二層とを備え、第一層と第二層とが積層した積層フィルムであって、

前記第一層の厚さが3 μ m以上15 μ m未満であり、且つ前記第二層の厚さが、35 μ m以上200 μ m未満であることを特徴とする積層フィルム。

【請求項2】 第一層の一方の面に第二層を備え、他方の面に第一層を保護する第三層を備えることを特徴とする請求項1記載の積層フィルム。

【請求項3】 第二層が接着層(C)を備え、該接着層(C)を介して、第一層と第二層とが積層されていることを特徴とする請求項1又は2記載の積層フィルム。

【請求項4】 接着層(C)が、ポリウレタン系接着剤及び/又はエポキシ系接着剤により形成されてなることを特徴とする請求項3記載の積層フィルム。

【請求項5】 第一層である、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー層(A)が、(a-1)液晶ポリエステルを連続相とし、(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物により形成されてなることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項6】 液晶ポリエステル樹脂組成物が、(a-1)液晶ポリエステル56、0～99、9質量%、および(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体44、0～0、1質量%を含有する材料を溶融混練して得た組成物であることを特徴とする請求項5記載の積層フィルム。

【請求項7】 (a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体における該官能基が、オキサゾリル基、エポキシ基及びアミノ基からなる群より選択される1種又は2種以上であることを特徴とする請求項5又は6記載の積層フィルム。

【請求項8】 (a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体が、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位及び/又は不飽和グリシジルエーテル単位0、1～30質量%を含有することを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項9】 (a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体が、エポキシ基を有する、ゴム及び/又は熱可塑性樹脂であることを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項10】 (a-1)液晶ポリエステルが、芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得たことを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項11】 (a-1)液晶ポリエステルが、2種以上の芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得たことを特徴とする請求項5～9のいずれかに記載の積層フィルム。

ルム。

【請求項12】 請求項1～11のいずれかに記載の積層フィルムを用いてなることを特徴とする容器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー層を有し、特に、ガスバリア性及び柔軟性等に優れ、しかもヒートシール性に優れた積層フィルムおよび該積層フィルムを用いた容器に関する。

【0002】

【従来の技術】溶融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー、例えば、液晶ポリエステルは、一般に熔融型液晶(サーモトロピック液晶)ポリマーと呼ばれ、強い分子間相互作用によって熔融状態で分子が配向することを特徴とするポリマーである。液晶ポリエステルは、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートのような芳香族ポリエステルと異なって分子が剛直なために熔融状態でも絡み合いを起こさず、分子鎖が流れ方向に著しく配向する。従って、わずかなせん断によっても熔融粘度が急に低下する挙動を示したり、温度上昇によって急に熔融粘度が低下し、熔融時のメルトテンションが極端に低いといった挙動を示す。そのため、熔融状態で形状を保つのが非常に難しく、さらに分子が配向していることで縦横の性能のバランスが取りにくく、極端な場合には分子配向方向に裂けてしまうことから、シート、フィルム成形、そして、それらを用いて成形される容器、ブロー成形などの分野での実用性に乏しいという大きな問題があり、液晶ポリエステルの機能を充分実用化することが困難となっている。

【0003】このような状況において、液晶性ポリマーを、包装材料等に用いるフィルム材料に採用することにより、ガスバリア性、耐熱性に優れたフィルムが得られることが提案されている(例えば、特公平3-29245号公報、特公昭63-33450号公報)。しかし、従来の液晶ポリエステルのみを用いて市場が要求する厚さの薄いフィルムを成膜することは現実には達成できていない。このような液晶ポリエステルの用いた所望厚さのフィルムは、産業界での利用価値が非常に高く、強く要望されている。

【0004】フィルムの使用目的によっては、液晶性ポリマーからなるフィルムに、他のフィルムを積層して用いたい場合がある。例えば、包装材料として液晶ポリマーフィルムを用いる際には、液晶ポリマーからなるフィルムに熱可塑性樹脂からなるフィルムを積層したものが好ましく用いられる。該積層体は、液晶性ポリマーが本来有するガスバリア性、耐熱性等の特性を保持し、かつ包装材料としてハンドリングしやすい包装材料となり得る。しかし、包装材料として要求される物性には、柔軟性に優れること、ヒートシール強度に優れること等が夢

(3)

特開2001-315267

3

げられる。液晶性ポリマーは、高い弾性率を有するので、上記フィルム積層体において柔軟性を発現させるためには、液晶性ポリマー層の厚さ並びにフィルムの厚さを一定値以下としなければならないという課題がある。また、液晶性ポリマーは、その高度な分子配向性によって、液晶性ポリマー自体の凝集破壊(材料破壊)強度が不十分であり、その結果、JIS Z0238「密封軟包装の試験方法」に定める試験を行なった際の物性が不十分であったり、食品衛生法「容器包装詰加圧加熱殺菌食品の容器包装」の項目に定める試験を行なった際に、容器包装詰加圧加熱殺菌食品の容器包装としては適さないという結果となる場合がある。このことは、液晶ポリマーを含む層を有する上記積層体フィルムを用いた場合においても同様である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、液晶性ポリマーの有する高度なガスバリア性等の特性を損なわず、柔軟性に優れ、かつ製袋した際に十分なヒートシール強度を発現する積層フィルム、および該フィルムを用いてなる容器を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、熔融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー層(A)からなる第一層と、ヒートシール層(B)を含む第二層とを備え、第一層と第二層とが積層した積層フィルムであって、前記第一層の厚さが $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満であり、且つ前記第二層の厚さが、 $35\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする積層フィルムが提供される。また本発明によれば、上記積層フィルムを用いてなることを特徴とする容器が提供される。

【0007】

【発明の実施の形態】次に、本発明をさらに詳細に説明する。本発明の積層フィルムは、熔融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマー層(A)(以下、(A)層ということがある)からなる第一層と、ヒートシール層(B)(以下、(B)層ということがある)を含む第二層とを備え、特定厚さの第一層と特定厚さの第二層とが積層した積層フィルムである。

【0008】前記第一層の厚さは、 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満であり、且つ前記第二層の厚さは、 $35\mu\text{m}$ 以上 $200\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $40\mu\text{m}$ ～ $150\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $50\mu\text{m}$ ～ $100\mu\text{m}$ であることを特徴とする。第一層の厚さが $3\mu\text{m}$ 未満では、積層フィルムにおける、液晶性ポリマー層のガスバリア性等の効果が不十分となることがあり、 $15\mu\text{m}$ 以上では柔軟性が損なわれ、得られる積層フィルムを屈曲すると第一層である(A)層にピンホール等が生じ、結果としてガスバリア性が損なわれる。前記第一層の厚さを上記所定厚さとし、且つ第二層の厚さを上記所定厚さにすることにより、この積層フィルムを用いて製袋し、JIS Z0238

4

「密封軟包装の試験方法」に定める試験を行なった際に容器として十分な機械的物性が発現し、また、食品衛生法「容器包装詰加圧加熱殺菌食品の容器包装」の項目に定める試験を行なった際にも、容器包装詰加圧加熱殺菌食品の容器包装として適する包装容器を作成できる可能性が生じる。

【0009】通常、液晶性ポリマー層内の凝集破壊(材料破壊)強度は、通常、包装材料に求められる凝集破壊強度よりも低いことが多い。しかし、本発明においては、このような液晶性ポリマー層である第一層の凝集破壊(材料破壊)強度が不十分であるにもかかわらず、積層フィルムに十分なヒートシール強度を発現させることができた。このような機構について本発明者は次の様に考察する。

【0010】その高度な分子配向性により液晶性ポリマー内の凝集破壊(材料破壊)強度が一般に不十分であることは公知である。JIS K6854「接着剤の剥離接着強さ試験方法」等に記載される試験では、試験中にかかる応力は液晶性ポリマー表面部に一様状に集中してかかり、凝集破壊が直ちに引き起こされる。ヒートシール強さ試験時にかかる応力が最も集中するのは、最内層である熱融着機能層としてのヒートシール層同士の熱融着面である。この、最も応力が集中する点を、最大応力集中点と呼ぶ。本発明者は積層フィルムにおいて、最大応力集中点から液晶性ポリマー表面(最大応力集中点に最も近い表面)までの距離を適切に選択すると、液晶性ポリマー表面は、表面が実際に受ける応力を見かけ上広い面積で受け止めることができ、液晶性ポリマー表面単位面積当たりにかかる応力が見かけ上小さくなることから、その特性上不十分な凝集破壊(材料破壊)強度である液晶性ポリマー層であっても、包装容器の基材として適用できる可能性があると考えた。本発明者は鋭意検討の結果、該積層体を包装容器として使用するための適切な条件として、第一層である(A)層の厚さを上記 $3\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 未満とし、且つ(B)層を含む第二層の厚さが、 $35\mu\text{m}$ 以上であれば、該厚さに含まれるヒートシール機能(熱融着機能)を有する熱可塑性樹脂や接着剤の種類によらず、包装容器として、良好なガスバリア性及び柔軟性が得られると共に、十分な機械的強度を有する容器が作製できることを見出した。第二層の厚さが $35\mu\text{m}$ 未満の場合、応力を面で受ける効果が不十分となって結果的に十分なヒートシール強さが得られ難い。また、第二層の厚さが $200\mu\text{m}$ 以上であるとヒートシール工程において十分なヒートシール効果を発現させることが困難となることがあって好ましくない。

【0011】本発明の積層フィルムにおいて、第一層である(A)層に含有される、熔融時に光学的異方性を示す液晶性ポリマーとしては、例えば、全芳香族系もしくは半芳香族系の、ポリエステル、ポリエステルイミド、ポリエステルアミド等や、これらを含む液晶性樹脂組成物

(4)

特開2001-315267

5

5

等が挙げられる。かかる液晶性ポリマーとして、好ましくは液晶ポリエステルまたは液晶ポリエステルを一成分として含む組成物等が好ましい。成形加工性や、得られるフィルムの性能の点から、(a-1)液晶ポリエステルの連続相とし、(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体を分散相とする液晶ポリエステル樹脂組成物の使用がさらに好ましい。

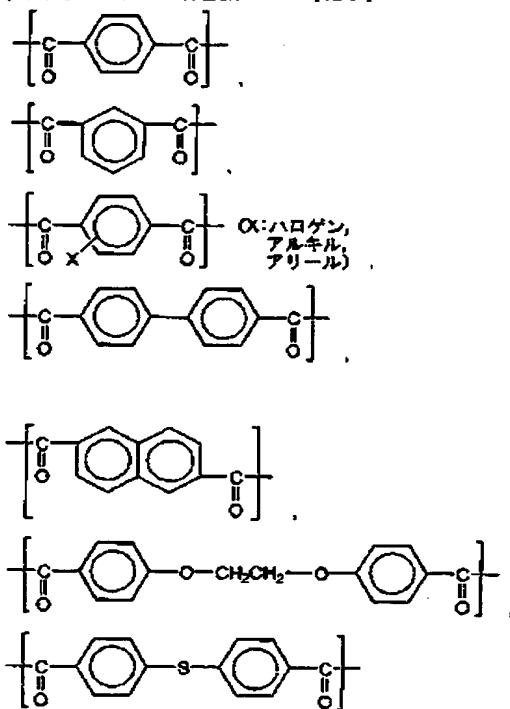
【0012】前記(a-1)液晶ポリエステルは、サーモトロピック液晶ポリマーと呼ばれるポリエステルである。具体的には、(1)芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールと芳香族ヒドロキシカルボン酸とを反応させて得られるもの、(2)2種以上の芳香族ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの、(3)芳香族ジカルボン酸と核置換芳香族ジオールとを反応させて得られるもの、(4)ポリエチレンテレフタレート等のポリエステルに芳香族*

*ヒドロキシカルボン酸を反応させて得られるもの、などが挙げられ、400℃以下の温度で異方性溶融体を形成するものが好ましい。なお、これらの芳香族ジカルボン酸、芳香族ジオールおよび芳香族ヒドロキシカルボン酸の代わりに、それらのエステル誘導体を使用することもできる。

【0013】前記(a-1)液晶ポリエステルの繰返し構造単位としては、下記構造式で示される、芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位、芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位、または芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰返し構造単位等が例示できるが、これらに限定されない。

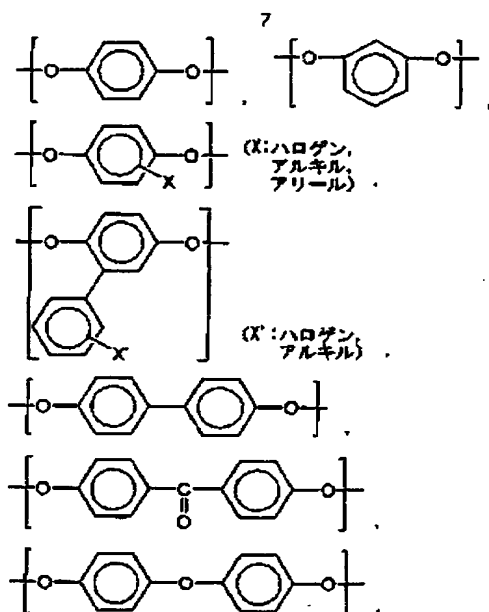
【0014】芳香族ジカルボン酸に由来する繰返し構造単位：

【化1】



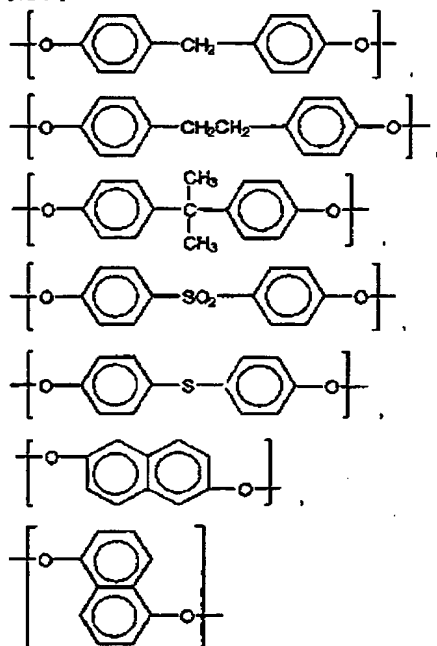
【0015】芳香族ジオールに由来する繰返し構造単位：

【化2】



【0016】

【化3】

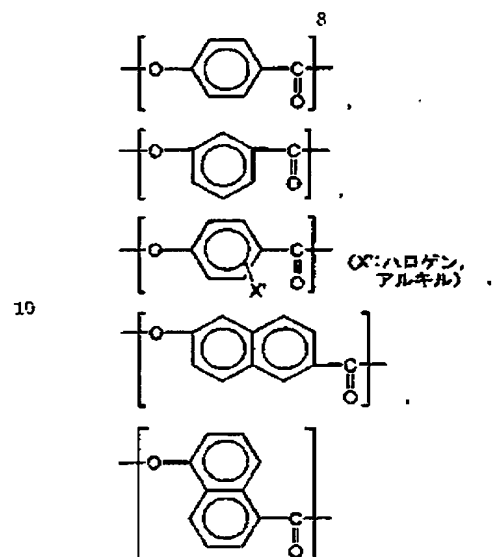


【0017】芳香族ヒドロキシカルボン酸に由来する繰
返し構造単位:

【化4】

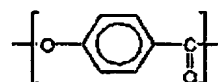
(5)

特開2001-315267



20 【0018】耐熱性、機械的特性、加工性のバランスか
ら、特に好ましい(a-1)液晶ポリエステルとしては、
下記構造式で示される繰返し構造単位を含むものが挙
げられる。

【化5】



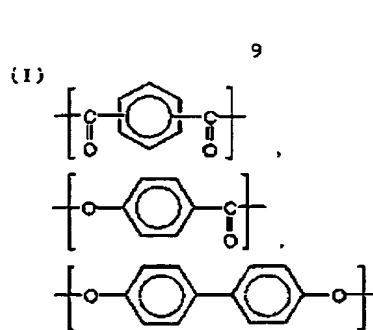
30 【0019】さらに好ましい(a-1)液晶ポリエステル
としては、該繰返し構造単位を少なくとも全体の30
モル%以上含むものであり、下記(I)~(VI)で示される
繰返し構造単位の組合わせが好ましく挙げられる。

【0020】

【化6】

40

50



(6)

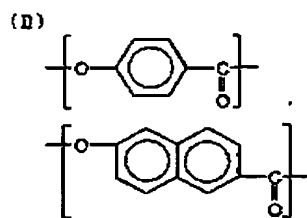
特開2001-315267

19

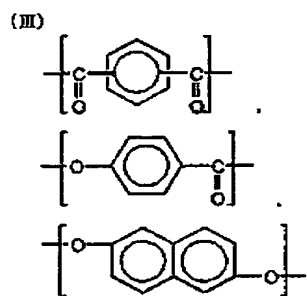
[0021]

[化7]

19



25



35

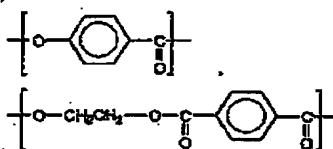
11

(7)

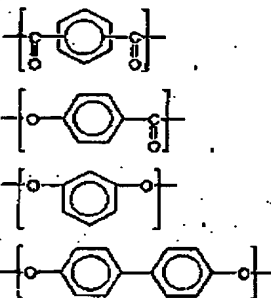
特開2001-315267

12

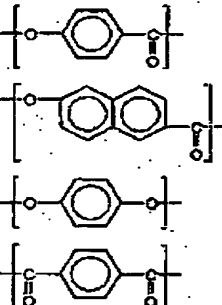
(IV)



(V)



(VI)

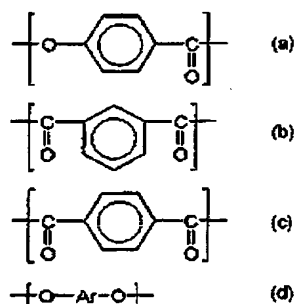


【0022】これらの中で好ましくは(I)、(II)又は(I
V)で示される組合せが挙げられ、さらに好ましくは(I)
又は(II)で示される組合せが挙げられる。上記(I)～(V)
I)で示される液晶ポリエステルとしては、例え
ば、特公昭47-47870号公報、特公昭63-38
88号公報、特公昭63-3891号公報、特公昭56
-18016号公報、特開平2-51523号公報等に
記載された方法等が挙げられる。

【0023】上記(a-1)液晶ポリエステルにおいて、
高い耐熱性が要求される分野には、下記に示す、繰り返
し単位(a)が30～80モル％、繰り返し単位(b)が0
～10モル％、繰り返し単位(c)が10～25モル％、
繰り返し単位(d)が10～35モル％からなる液晶ポリ
エステルが好ましく使用される。

【0024】

【化8】



(式中、Arは2価の芳香族基である。)

【0025】本発明の液晶フィルム及び容器として、環
境問題の見地などから使用後の焼却などの廃棄の容易さ
が求められる分野には、ここまで挙げたそれぞれに要求
される分野の好ましい組合せの中で、(a-1)液晶ポ
40

13

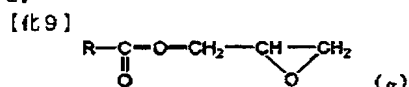
リエステルとしては、特に炭素、水素、酸素のみの元素からなる組合せによる液晶ポリエステルが特に好ましく使用される。

【0026】上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体の該官能基としては、液晶ポリエステルと反応性を有しておればよく、例えば、オキサゾリル基、エポキシ基、アミノ基等が挙げられ、エポキシ基を有することが好ましい。エポキシ基等は他の官能基の一部として存在していてもよく、そのような例としては、例えば、グリシジル基が挙げられる。

【0027】上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としては、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジエーテル単位を0.1~30質量%含有することが好ましい。また、前記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としては、薄膜フィルムの柔軟性等を向上させるために、ムーニー粘度が3~70のものが好ましく、3~30のものがさらに好ましく、4~25のものが特に好ましい。ここで、ムーニー粘度は、JIS K6309に準じて100℃でラージローターを用いて測定した値をいう。

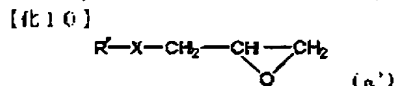
【0028】上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体において、液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を共重合体中に導入する方法としては特に限定されず、周知の方法で行うことができる。例えば、共重合体の合成段階で、かかる官能基を有する単量体を共重合により導入する方法、共重合体にかかる官能基を有する単量体をグラフト共重合させる方法等が挙げられる。上記かかる官能基を有する単量体としては、中でもグリシジル基を有する単量体、具体的には、不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジエーテルが好ましく用いられる。

【0029】不飽和カルボン酸グリシジルエステルは、好ましくは下記式(α)で示される化合物等が挙げられる。



(式中、Rはエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~13の炭化水素基を示す。)

また不飽和グリシジエーテルとしては、好ましくは下記式(α')で示される化合物が挙げられる。



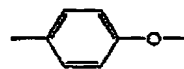
(式中、R'はエチレン系不飽和結合を有する炭素数2~18の炭化水素基を示し、Xは-CH₂-O-または下記構造の基を示す。)

(8)

特開2001-315267

14

【化11】



【0030】上記式(α)で示される不飽和カルボン酸グリシジルエステルとしては、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル、フタル酸トリグリシジルエステル、p-スチレンカルボン酸グリシジルエステル等が挙げられる。上記(α')で示される不飽和グリシジエーテルとしては、例えば、ビニルグリシジエーテル、アリルグリシジエーテル、2-メチルアリルグリシジエーテル、メタクリルグリシジエーテル、スチレン-p-グリシジエーテル等が挙げられる。

【0031】上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としては、上述の官能基を有するゴムおよび/または熱可塑性樹脂も挙げられる。特に、本発明の薄膜フィルムに、優れた熱安定性や柔軟性を付与することが可能であるゴムの使用が好ましい。

ここで、ゴムとは、新版高分子辞典(高分子学会編、1988年出版、朝倉書店)による室温にてゴム弾性を有する高分子物質に該当するものであり、例えば、天然ゴム、ブタジエン重合体、ブタジエン-スチレン共重合体(ランダム共重合体、ブロック共重合体(SEBSゴムまたはSBSゴム等を含む)、グラフト共重合体等すべて含まれる)又はその水素添加物、イソプレン重合体、クロロブタジエン重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、イソブチレン重合体、イソブチレン-ブタジエン共重合体ゴム、イソブチレン-イソプレン共重合体、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴム、エチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-ブテン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-スチレン共重合体ゴム、スチレン-イソプレン共重合体ゴム、スチレン-ブチレン共重合体、スチレン-エチレン-プロピレン共重合体ゴム、パーフルオロゴム、フッ素ゴム、クロロプロピレンゴム、ブチルゴム、シリコーンゴム、エチレン-プロピレン-非共役ジエン共重合体ゴム、チオールゴム、多硫黄ゴム、ポリウレタンゴム、ポリエーテルゴム(例えば、ポリプロピレンオキシド等)、エピクロヒドリンゴム、ポリエステルエラストマー、ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でも、アクリル酸エステル-エチレン系共重合体が好ましく用いられ、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン系共重合体ゴムがさらに好ましい。これらのゴム操物質は、いかなる製造法(例えば乳化重合法、溶液重合法等)、いかなる触媒(例えば過酸化物、トリアルキルアルミニウム、ハロゲン化リチウム、ニッケル系触媒等)で調製されたものでもよい。

【0032】上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としてのゴム操物質としては、例えば、(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-

50

15

(不飽和カルボン酸グリシジルエーテルおよび/または不飽和グリシジルエーテル)共重合体ゴム等のエポキシ基を有するゴムが好ましく挙げられる。前記(メタ)アクリル酸エステルとは、アクリル酸またはメタクリル酸とアルコールとから得られるエステルである。アルコールとしては、炭素原子数1～8のアルコールが好ましい。(メタ)アクリル酸エステルとしては、例えば、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、tert-ブチルアクリレート、tert-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等が挙げられる。なお、(メタ)アクリル酸エステルとしては、その一種を単独で使用してもよく、または二種以上を併用してもよい。

【0033】前記エポキシ基を有するゴムの好ましい例としては、得られる積層フィルムの熱安定性や機械的性質を向上させるために、(メタ)アクリル酸エステル単位40質量%を超え97質量%未満、さらに好ましくは45～70質量%、エチレン単位が3質量%以上50質量%未満、さらに好ましくは10～49質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエーテル単位および/または不飽和グリシジルエーテル単位が0.1～30質量%、さらに好ましくは0.5～20質量%のものが挙げられる。

【0034】上記ゴム複合物に、エポキシ基等の上記官能基を導入する方法は、特に限定されず、周知の方法で行うことができる。例えば、ゴムの合成段階で、かかる官能基を有する単量体を共重合により導入する方法、ゴムにかかる官能基を有する単量体をグラフト共重合させる方法等が挙げられる。ゴムの共重合は、通常の方法、例えばフリーラジカル開始剤による塊状重合、乳化重合、溶液重合等によって製造できる。なお、代表的な重合方法は、特公昭46-45085号公報、特公昭61-127709号公報等に記載された方法に基づいて、フリーラジカルを生成する重合開始剤の存在下、圧力500 kg/cm²以上、温度40～300℃の条件等により行なうことができる。

【0035】前記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としてのゴムとしては、他に、かかる官能基を有する、アクリルゴム、またはビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴム等も例示できる。該アクリルゴムは、一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれた少なくとも1種の単量体を主成分とするアクリルゴムが好ましい。

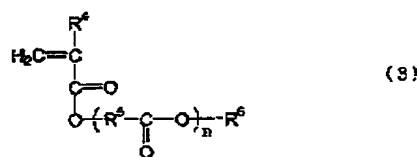
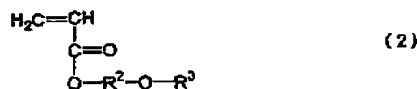
【0036】

【化12】

(9)

特開2001-315267

16



【0037】式(1)中、R¹は炭素原子数1～18のアルキル基又はシアノアルキル基を示す。式(2)中、R²は炭素原子数1～12のアルキレン基、R³は炭素原子数1～12のアルキル基を示す。式(3)中、R⁴は水素原子又はメチル基、R⁵は炭素原子数3～30のアルキレン基、R⁶は炭素原子数1～20のアルキル基又はその誘導体を示し、nは1～20の整数を示す。

【0038】上記一般式(1)で表されるアクリル酸アルキルエステルとしては、例えば、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ペンチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ノニルアクリレート、デシルアクリレート、ドデシルアクリレート、シアノエチルアクリレート等が挙げられる。上記一般式(2)で表されるアクリル酸アルコキシアルキルエステルとしては、例えば、メトキシエチルアクリレート、エトキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、エトキシプロピルアクリレート等が挙げられる。上記一般式(1)～(3)で表される化合物は、重合に際して1種あるいは2種以上用いてアクリルゴムの主成分とすることができる。

【0039】かかるアクリルゴムを製造する際の成分としては、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の他に、必要に応じて、これらと共重合可能な不飽和単量体を用いることもできる。このような不飽和単量体としては、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、アクリロニトリル、ハロゲン化スチレン、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド、ビニルナフタレン、N-メチロールアクリルアミド、酢酸ビニル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ベンジルアクリレート、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マレイン酸等が挙げられる。

【0040】このようなアクリルゴムの好ましい構成成分比は、(A)層の成形加工性や、得られる積層フィルム

(10)

特開2001-315267

17

の耐衝撃性等を良好にするために、上記一般式(1)～(3)で表される化合物から選ばれる少なくとも一種の単量体単位40、0～99、9質量%、不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジエーテル単位0、1～30、0質量%、上記一般式(1)～(3)で表される化合物の少なくとも一種と共重合可能な不飽和単量体単位0、0～30、0質量%となる割合が望ましい。

【0041】上記アクリルゴムの製法は特に限定されず、例えば、特開昭59-113010号公報、特開昭62-64809号公報、特開平3-160008号公報、あるいはW095/04764号明細書等に記載される周知の重合法を用いることができ、ラジカル開始剤の存在下で乳化重合、懸濁重合、溶液重合あるいはバルク重合する方法により製造できる。

【0042】上記ビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体ゴムとしては、ビニル芳香族炭化水素化合物を主体とする構成単位と、共役ジエン化合物を主体とする構成単位とからなるブロック共重合体をエポキシ化して得られるゴム、または該ブロック共重合体の水添物をエポキシ化して得られるゴム等が挙げられる。このようなビニル芳香族炭化水素化合物-共役ジエン化合物ブロック共重合体あるいはその水添物は、例えば、特公昭40-23798号公報、特開昭59-133203号公報等に記載される周知の方法で製造できる。

【0043】上記ビニル芳香族炭化水素化合物としては、例えば、スチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられ、中でもスチレンが好ましい。上記共役ジエン化合物としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ビレレン、1、3-ペンタジエン、3-ブチル-1、3-オクタジエン等が挙げられ、ブタジエン又はイソプレンが好ましい。

【0044】上記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としてのゴムは、必要に応じて加硫を行い、加硫ゴムとして用いることができる。上記(メタ)アクリル酸エステル-エチレン-(不飽和カルボン酸グリシジルエステルおよび/または不飽和グリシジエーテル)共重合体ゴムの加硫は、多官能性有機酸、多官能性アミン化合物、イミダゾール化合物等を用いることで達成されるが、これらに限定されない。

【0045】前記(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体としての、エポキシ基を有する熱可塑性樹脂としては、(a)エチレン単位が50～99質量%、(b)不飽和カルボン酸グリシジルエステル単位および/または不飽和グリシジエーテル単位が0、1～30質量%、好ましくは0、5～20質量%、(c)エチレン系不飽和エステル化合物単位が0～50質量%からなるエポキシ基含有エチレン共重合体が挙げら

18

れる。上記エチレン系不飽和エステル化合物(c)としては、例えば、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル等のカルボン酸ビニルエステル、 α 、 β -不飽和カルボン酸アルキルエステル等が挙げられる。特に酢酸ビニル、アクリル酸メチル、アクリル酸エチルが好ましい。

【0046】上記エポキシ基含有エチレン共重合体としては、例えば、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とアクリル酸メチル単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位とアクリル酸エチル単位とからなる共重合体、エチレン単位とグリシジルメタクリレート単位と酢酸ビニル単位とからなる共重合体等が挙げられる。該エポキシ基含有エチレン共重合体のメルトインデックス(以下、MFR)ということがある。このMFRはJIS K6763により、190℃、2、16kg荷重にて測定)は、好ましくは0、5～100g/10分、更に好ましくは2～50g/10分である。MFRはこの範囲外でもよいが、MFRが100g/10分を越えると樹脂組成物にした時の機械的物性の点で好ましくなく、0、5g/10分未満では(A)成分との相溶性が劣り好ましくない。該エポキシ基含有エチレン共重合体は、得られる樹脂フィルムの機械的性質を向上させるために、曲げ剛性率が10～1300kg/cm²の範囲のものが好ましく、20～1100kg/cm²のものがさらに好ましい。

【0047】上記エポキシ基含有エチレン共重合体の調製方法は、通常不飽和エポキシ化合物とエチレンとをラジカル発生剤の存在下、500～4000気圧、100～300℃で適当な溶媒や連鎖移動剤の存在下または不存在下に共重合させる高圧ラジカル重合法等が挙げられる。また、ポリエチレンに不飽和エポキシ化合物およびラジカル発生剤を混合し、押出機の中で溶融グラフト共重合させる方法等も挙げることができる。

【0048】上記の液晶ポリエステル樹脂組成物としては、上記の(a-1)液晶ポリエステルを連続相とし、上記の(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体を分散相とする樹脂組成物が好ましい。(a-1)液晶ポリエステルが連続相でない場合には、該液晶ポリエステル樹脂組成物を用いてなるフィルムのガスバリア性、耐熱性等が低下する場合がある。このような液晶ポリエステル樹脂組成物においては、機械の詳細は不明ではあるが、該組成物の成分の間で反応が生じ、(a-1)液晶ポリエステルが連続相を形成すると共に(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体が微細分散し、そのために該組成物の成形性が向上し、該組成物を用いてなる(A)層の性能が優れるものと考えられる。

(11)

特開2001-315267

19

20

【0049】上記液晶ポリエステル樹脂組成物の一実施態様としては、(a-1)液晶ポリエステル56、0~99.9重量%、好ましくは65、0~99.9重量%、さらに好ましくは70~98重量%、並びに(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を有する共重合体44、0~0.1重量%、好ましくは35、0~0.1重量%、さらに好ましくは30~2重量%を含有する樹脂組成物である。(a-1)液晶ポリエステルの56、0重量%未満であると(A)層のガスバリア性、耐熱性が低下する場合があります。また(a-1)液晶ポリエステルが99.9重量%を超えると該組成物の成形加工性が低下する場合があります。

【0050】上記液晶ポリエステル樹脂組成物の調製は、例えば、溶融状態で組成物の各成分を混合し、溶剤を蒸発させるか、溶剤中に沈殿させる方法が挙げられる。工業的見地からみると溶融状態で各成分を混練する方法が好ましい。溶融混練には一般に使用される一軸又は二軸の押出機、各種のニーダー等の混練装置を用いることができる。特に二軸の高圧混練機が好ましい。溶融混練の際、混練装置のシリンダー設定温度の好ましい範囲は液晶ポリエステルの種類にもよるが、混練装置樹脂吐出部での樹脂温は、用いる(a-1)液晶ポリエステルの光学的異方性を呈する温度域にあって、かつ400℃以下となる設定温度が好ましい。具体的には、混練装置樹脂吐出部での樹脂温が、用いる液晶ポリエステルの流動開始温度以上400℃以下となる設定温度が好ましい。混練の際には、各成分は予めタンブラーもしくはヘンシェルミキサーのような装置で各成分を均一に混合してもよい。必要な場合には混合を省き、混練装置にそれぞれ別個に定量供給する方法も用いることができる。

【0051】本発明の積層フィルムにおいて、第一層である(A)層は、所望により無機充填剤を含んでも良く、例えば、上記液晶ポリエステル樹脂組成物中に配合して形成されたものであっても良い。このような無機充填剤としては、例えば、炭酸カルシウム、タルク、クレー、シリカ、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、アルミナ、石膏、ガラスフレーク、ガラス微細、炭素微細、アルミナ繊維、シリカアルミナ繊維、ホウ酸アルミニウムウイスカ、チタン酸カリウム繊維等が例示される。また、第一層である(A)層を形成するにあたり、必要に応じて、有機充填剤、熱安定剤、光安定剤、難燃剤、滑剤、無機または有機系着色剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂等の成型改良剤、などの各種の添加剤を製造工程中あるいはその後の加工工程において添加することもできる。

【0052】本発明の積層フィルムにおいて、第一層である(A)層としては、例えば、上記液晶ポリエステル樹脂組成物を用いて得られるフィルムが採用できる。このようなフィルムを得る方法としては、例えば、プレスで

熱成形するプレス成形法、溶剤に溶かしてキャストした後溶剤を除去してフィルムを得るキャスト成形法、Tダイから溶融樹脂を押し出し巻き取るTダイ法、環状ダイスを設置した押し出し機から溶融樹脂を円筒状に押し出し、冷却し巻き取るインフレーション法、あるいは射出成形法や上記各手法により得られたシートをさらに一軸延伸または二軸延伸する方法等によってもフィルムを得ることができる。

【0053】Tダイ法では、Tダイから押し出した溶融樹脂を巻き取り機方向(長手方向)に延伸しながら巻き取って得られる一軸延伸フィルム、または長手方向および長手方向と垂直方向(横手方向)に延伸しながら巻き取って得られる二軸延伸フィルムを作成することができる。Tダイ法におけるTダイのスリット間隔は、0.2~2.0mmが好ましく、0.2~1.2mmがさらに好ましい。一軸延伸フィルムのドラフト比は、1.1~4.5の範囲のものが好ましく、さらに好ましくは1.0~4.0であり、特に好ましくは1.5~3.5である。ここで、ドラフト比とは、Tダイスリットの間隔を長手方向に垂直な面のフィルム断面積で除した値をいう。ドラフト比が1.1未満であるとフィルム強度が不十分であり、ドラフト比が4.5を超すとフィルムの表面平滑性が不十分となる場合があります。ドラフト比は押出機の設定条件、巻き取り速度等を制御して設定することができる。

【0054】二軸延伸フィルムは、一軸延伸フィルムの成膜と同様のTダイを用いて液晶性ポリマーの溶融押し出しを行い、Tダイから押し出した溶融体シートを長手方向および横手方向に同時に延伸する方法(同時二軸延伸法)、またはTダイから押し出した溶融体シートをまず長手方向に延伸し、ついでこの延伸シートを同一工程内で200~400℃の高温下でテンターより横手方向に延伸する方法(逐次二軸延伸法)等により得られる。二軸延伸フィルムを得る際、その延伸比は長手方向に1.2~2.0倍、横手方向に1.2~2.0倍の範囲が好ましい。延伸比が上記範囲外であると、得られるフィルムの強度が不十分となったり、または均一な厚さのフィルムを得るのが困難となる場合があります。

【0055】円筒形のダイから押し出した溶融体シートをインフレーション法で成膜して得られる、インフレーションフィルム等も好ましく用いられる。インフレーション法では、環状スリットのダイを備えた溶融押出機に液晶ポリマーを供給し、押出機の環状スリットから上方または下方へ溶融樹脂を押し出す。環状スリット間隔は通常0.1~5mm、好ましくは0.2~2mm、環状スリットの直径は通常20~1000mm、好ましくは25~600mmである。溶融押し出された溶融樹脂フィルムを長手方向(MD)に延伸するとともに、この筒状フィルムの内側から空気または不活性ガス、例えば窒素ガス等を吹き込むことにより長手方向と直角な横手方向(T

(12)

特開2001-315267

21

D)にフィルムを膨張延伸させることができる。インフレーション法において、好ましいブロー比は1.5~10、好ましいMD延伸倍率は1.5~4.0である。ここで、ブロー比とは、ダイス口から吐出され膨張した後の溶融樹脂の直径を、環状スリットの直径で除した値をいう。インフレーション成膜時の設定条件が上記範囲外であると厚さが均一でしわの無い高強度の液晶ポリエステル樹脂組成物のフィルムを得ることが困難となる場合があり好ましくない。膨張させたフィルムは通常、その円周を空冷あるいは水冷させた後、ニップロールを通過させて引き取る。インフレーション成膜に際しては液晶ポリエステル樹脂組成物の組成に応じて、筒状の溶融体フィルムが均一な厚さで表面平滑な状態に膨張するような条件を選択することができる。

【0056】上記Tダイ法、インフレーション法における押出し機シリンダー設定温度の好ましい範囲は、液晶ポリエステルの種類にもよるが、押出し機樹脂吐出部での樹脂温が、用いる液晶ポリエステルが光学的異方性を呈する温度域にあって、かつ400℃以下となる設定温度が好ましい。具体的には、押出し機樹脂吐出部での樹脂温が、用いる液晶ポリエステルの流動開始温度以上400℃以下となる設定温度が好ましい。

【0057】本発明の積層フィルムにおいて、第二層に含まれる(B)層は、例えば、熱融着機能を有する熱可塑性樹脂等を用いて形成することができる。熱融着機能を有する熱可塑性樹脂としては、熱融着機能を有しておれば良く、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アイオノマー等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。ここで、ポリエチレンは、ポリエチレンの結晶構造を有するエチレン系のポリマーであり、低密度ポリエチレン(LDPE)、高密度ポリエチレン(HDPE)に加えてエチレンと他のモノマーとの共重合体等も含み、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)と称されるエチレンと α -オレフィンとの共重合体等を含む。また、ポリプロピレンは、ポリプロピレンの結晶構造を有するプロピレン系のポリマーであり、一般に使用されるプロピレン系ブロック共重合体、ランダム共重合体等(これらはエチレンや1-ブテン等との共重合体である)を含むものである。

【0058】本発明の積層フィルムにおいては、上記第一層の一方の面に第二層が積層されておればよく、第一層の他方の面に、第一層を保護するための、熱可塑性樹脂層等の第三層が積層されていても良い。また、上記第二層は、(B)層を含んでいれば良く、他に、熱可塑性樹脂層や接着剤層等を含んでいても良い。また、それら熱可塑性樹脂層は複数でもよい。このような第二層や第三層に用いることができる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリオレフィン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、

22

エチレン-ビニルアルコール共重合体、アイオノマー、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-メチルメタアクリレート共重合体、エチレン-メタクリル酸共重合体、エチレン-メチルアクリレート共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、接着性ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリアミド、ポリエステル、フッ素樹脂、ポリウレタン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアセタール、ポリフェニレンエーテル、ポリエーテルサルホン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリフェニレンサルファイド、アクリル樹脂等が挙げられる。好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアミド、ポリビニルアルコール、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリスチレン、アイオノマー又はポリ塩化ビニル等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0059】ここで、ポリエチレンは、ポリエチレンの結晶構造を有するエチレン系のポリマーであり、例えば、エチレンと他のモノマーとの共重合体をも含み、具体的には、直鎖状低密度ポリエチレン(LLDPE)と称されるエチレンと α -オレフィンとの共重合体などを含む。また、ここで、ポリプロピレンは、ポリプロピレンの結晶構造を有するプロピレン系のポリマーであり、一般に使用されるプロピレン系ブロック共重合体、ランダム共重合体等(これらはエチレンや1-ブテン等との共重合体である)を含むものである。

【0060】本発明の積層フィルムにおいては、第二層が接着層(C)を備え、該接着層(C)を介して、第一層と第二層とが積層されている状態が好ましい。このような態様は、例えば、接着層(C)を形成する接着剤を溶液として、第二層の最内層に塗布し、溶媒を揮発させた後、第一層を貼り合わせるドライラミネーション法；接着機能を有する樹脂をTダイから溶融状態で押し出し、第一層と、接着層(C)を除く第二層とで挟み込んで貼り合わせる押し出し(溶融)ラミネーション法；第一層と第二層における各々の基材を環状ダイス又はTダイを設置した押し出し機に投入し、溶融状態で多層構造を形成させる共押し出しラミネーション法等により実現させることができる。

【0061】本発明の積層フィルムにおいて、各基材を接着させるための接着剤としては、各基材に接着性を有するものであれば良く、例えば、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、酢酸ビニル樹脂系溶剤型接着剤、台成ゴム系溶剤型接着剤、天然ゴム系溶剤型接着剤、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン型接着剤、酢酸ビニル共重合樹脂系エマルジョン型接着剤、EVA樹脂系エマルジョン型接着剤、アクリル樹脂系エマルジョン型接着剤、水性高分子チーソシアネート系接着剤、合成ゴム系ラテックス型接着剤、EVA樹脂系ホットメルト型接着剤、無水マレイン酸含有ポリ

(13)

特開2001-315267

23

オレフィン系ホットメルト型接着剤、エポキシ系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ポリウレタン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、アクリル樹脂系感圧型接着剤、ゴム系感圧型接着剤、シリコン系接着剤等が挙げられる。好ましくは、ポリウレタン系接着剤、エポキシ系接着剤、無水マレイン酸基含有ポリオレフィン系ホットメルト型接着剤、あるいはシリコン系接着剤等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。特に、上記接着層(C)を形成する接着剤としては、ポリウレタン系接着剤及び／又はエポキシ系接着剤等が好ましく挙げられる。

【0062】本発明の積層フィルムにおいて、第一層である(A)層の表面や、上記接着層(C)を形成する第二層の表面等は、接着性をさらに強化する等のために、例えば、表面処理を施したり、両層に対して良好な接着性を示す接着層を更に設けることもできる。上記表面処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、火炎処理、サンドブラスト処理、紫外線処理、赤外線処理、スパッタリング処理、溶剤処理、研磨処理等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0063】また、両層に対して良好な接着性を示す接着層に用いられる接着剤としては、ユリア樹脂系接着剤、メラミン樹脂系接着剤、フェノール樹脂系接着剤、酢酸ビニル樹脂系溶剤型接着剤、合成ゴム系溶剤型接着剤、天然ゴム系溶剤型接着剤、酢酸ビニル樹脂系エマルジョン型接着剤、酢酸ビニル共重合樹脂系エマルジョン型接着剤、EVA樹脂系エマルジョン型接着剤、アクリル樹脂系エマルジョン型接着剤、水性高分子-イソシアネート系接着剤、合成ゴム系ラテックス型接着剤、EVA樹脂系ホットメルト型接着剤、無水マレイン酸基含有ポリオレフィン系ホットメルト型接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、シアノアクリレート系接着剤、ポリウレタン系接着剤、アクリル樹脂系接着剤、アクリル樹脂系感圧型接着剤、ゴム系感圧型接着剤、シリコン系接着剤等が挙げられ、好ましくはポリウレタン系接着剤、エポキシ樹脂系接着剤、無水マレイン酸基含有ポリオレフィン系ホットメルト型接着剤、あるいはシリコン系接着剤が挙げられる。この接着層の積層方法としては、上記と同じく公知の方法を用いることができる。

【0064】本発明の容器は、上述の積層フィルムを用いてなる容器である。本発明の容器に用いる積層フィルムには、必要に応じて例えば、紫外線吸収剤、酸化防止剤、可塑剤、銀塩または有機充填剤、熱安定剤、光安定剤、顔料、染料、無機または有機系着色剤、架橋剤、発泡剤、蛍光剤、表面平滑剤、表面光沢改良剤、フッ素樹脂に代表される離型改良剤など、各種の添加剤を添加することができる。

【0065】本発明の容器の形態は特に制限はないが、好ましくは、袋、スタンディングパウチ、バッグインドラム、レトルト容器、窪折り容器又はカート缶等が挙げ

24

られる。更に具体的には、例えば、3方シール包装袋、4方シール包装袋、ビロー包装袋、ガゼット付包装袋、スタンディングパウチ等の形態が挙げられる。製袋方法は、特に制限はなく、各種市販製袋機を用いて公知の方法により行なうことができる。

【0066】

【実施例】以下、製造例、実施例及び比較例により本発明を説明するが、本発明はこれらに限定されることはない。

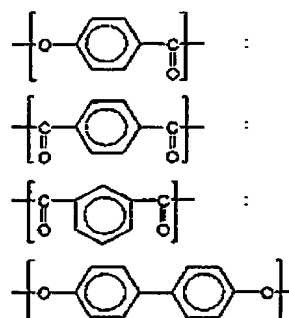
製造例1

(a-1)液晶ポリエステルの製造

p-アセトキシ安息香酸8.3kg(60モル)、テレフタル酸2.49kg(15モル)、イソフタル酸0.83kg(5モル)および4,4'-シアセトキシジフェニル5.45kg(20.2モル)を、撹拌攪拌器をもつ重合槽に仕込み、窒素ガス雰囲気下で攪拌しながら昇温し330℃で1時間重合させた。この間に副生する酢酸ガスを冷却管で液化し回収、除去しながら、強力な攪拌下で重合させた。その後、系を徐々に冷却し、200℃で得られたポリマーを系外へ取出した。得られたポリマーを、細川ミクロン(株)製のハンマーミルで粉砕し、2.5mm以下の粒子とした。これを更にロータリーキルン中で窒素ガス雰囲気下に280℃で3時間処理することによって、流動温度が324℃の粒子状の下記繰り返し構造単位からなる全芳香族ポリエステルを得た。得られた全芳香族ポリエステルを(a-1)と略記する。このサンプルを偏光顕微鏡(直交ニコル)下で観察した所、カバーガラス加圧下、340℃以上で光学的異方性が観察され、液晶ポリマーであることがわかった。

【0067】

【化13】



= 60:15:5:20

【0068】製造例2

(a-2)液晶ポリエステルと反応性を有する官能基を含む共重合体(ゴム)の製造

特開昭61-127709号公報の実施例5に記載の方法に準じて、アクリル酸メチル/エチレン/グリシジルメタクリレート=59.0/38.7/2.3(重量

(14)

特開2001-315267

25

比)、ムーニー粘度=15、結晶の融解熱重<1 J/gのゴムを得た。以下このゴムを(a-2)と略記する。ここでムーニー粘度は、JIS K6300に準じて100℃、ラーシローターを用いて測定した値である。また結晶の融解熱重は、DSCを使用し、試料を-150℃~100℃まで20℃/分で昇温して求めた。

【0069】製造例3

第一層である(A)層を形成するフィルムの作製

製造例1で製造した(a-1)80質量%及び製造例2で製造した(a-2)を20質量%となるようにヘンシェルミキサーで混合した。次いで、日本製鋼(株)製TEX-30型二軸押出機を用いてシリンダー設定温度340℃、スクリーン回転数200rpmで溶融押出を行ってペレットを得た。得られたペレットは加圧下で340℃以上で光学的異方性を示した。該ペレットの流動開始温度は328℃であった。次に、得られたペレットを、円筒ダイを備えた60mmφの単軸押出機に供給して、シリンダー設定温度350℃、スクリーン回転数60rpmで溶融押出し、直径70mm、リップ間隔1.0mm、ダイ設定温度355℃の円筒ダイから上方へ溶融樹脂を押し出し、その際この筒状フィルムの中空部へ乾燥空気を圧入して筒状フィルムを膨張させ、続いて冷却させた後、ニップロールに通して引取速度30m/minで引取り、第一層である(A)層としての液晶ポリマーを含むフィルムを得た。この際フィルムMD方向の延伸倍率を2.5、8、ブロー比を3.5としたフィルムは、厚さは11μmであった。以下、このフィルムをA-1と略記する。また、フィルムMD方向の延伸倍率を1.5、ブロー比を2.2とした、フィルムは、厚さは30μmであった。以下、このフィルムをA-2と略記する。

【0070】実施例1~14、比較例1及び2

第一層である(A)層の基材として、製造例3で製造したA-1を用い、第二層の基材として、商品名「N1102」(東洋紡績(株)製)のNyフィルム(厚さ15μm)、商品名「3701」(東レ合成フィルム(株)製)のCPPフィルム(厚さ70μm、50μm又は40μm)、商品名「L6102」(東洋紡績(株)製)のLLDPEフィルム(厚さ70μm、50μm又は30μm)を用い(ここで、CPPフィルム及びLLDPEフィルムがヒートシール層(B)に相当する)、第三層の基材として、商品名「E5102」(東洋紡績(株)製)のPETフィルム(厚さ12μm)を用い、公知のドライラミネート法を用いて積層フィルムを作製した。即ち、接着剤溶液をバーコーターにて基材に塗布し、溶媒を揮発させた後に相手基材と貼り合わせ、80℃にて熱ロールプレスした後、40℃で48時間養生させて積層フィルムを得た。積層フィ

26

ルムの構造を表1に示す。尚、表1中の括弧内は各層の厚さ(μm)を示し、「/」は接着層を示す。実施例1~7及び比較例1における各基材の接着には、武田薬品工業(株)製の商品名A385(主剤)とA50(硬化剤)を6対1の割合で混合したものを用い、実施例8~14及び比較例2における各基材の接着にはセメダイン(株)製の商品名EPO01を用いた。これらの接着層の厚さは乾燥状態で4μmとした。

【0071】作製した各々の積層フィルムについて以下に示す測定及び試験を行なった。結果を表1に示す。なお、ヒートシール強さを測定する試験片調整時には、実施例1~3、7~10及び14においては170℃で2秒間、3kgf/cm²の圧力でヒートシールを行なった。また、実施例4~6、11~13、比較例1及び2においては150℃で2秒間、3kgf/cm²の圧力にてヒートシールを行なった。

【0072】(i)ヒートシール強さ試験

JIS Z0238「密封軟包装の試験方法」に定める試験方法に則し、(株)島津技製 オートグラフ AG-5000Dを用いて測定した。サンプル片(積層フィルム)幅15mm、引っ張り速度300mm/minの条件下で行なった。測定値は、積層フィルムに剥離が生じた点、熱融着層間の剥離が生じた点、あるいは熱融着層の破壊が生じた点のうち、最も小さい値を採用し、5回測定結果の平均値を測定値とした。

(ii)落下強さ試験

各積層フィルムを用いて、上法によりヒートシール密封し、製袋品を作製した。JIS Z0238「密封軟包装の試験方法」に定める試験方法に則し、作製した各製袋品に300gの水を詰めて50cmの高さから落下させて試験を行なった。

(iii)耐圧縮強さ試験

各積層フィルムを用いて、上法によりヒートシール密封し、製袋品を作製した。JIS Z0238「密封軟包装の試験方法」に定める試験方法に則し、作製した各製袋品に300gの水を詰めて40kgfの圧縮加圧により試験した。

(iv)漏洩試験

JIS Z0238「密封軟包装の試験方法」に定めるB法を採用した。

(v)水蒸気透過率測定

JIS Z0208(カップ法)に従って、温度35℃、相対湿度90%の条件下で測定した。単位はg/m²・24hrである。

【0073】

【表1】

(15)

特開2001-315267

27

28

	積層フィルムの構造	第一層の厚さ	ヒートシール 強度(N/25mm)	水蒸気透過率 ($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)	落下衝撃 試験	耐圧縮強さ 試験	耐熱試験
実施例 1	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/CPP(70)	93 μm	5.72	0.5~1	○	○	○
実施例 2	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/CPP(50)	73 μm	5.11	0.5~1	○	○	○
実施例 3	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/CPP(40)	63 μm	4.68	0.5~1	○	○	○
実施例 4	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/LLDPE(70)	93 μm	5.02	0.5~1	○	○	○
実施例 5	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/LLDPE(50)	73 μm	4.68	0.5~1	○	○	○
実施例 6	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/LLDPE(30)	63 μm	4.24	0.5~1	○	○	○
実施例 7	PBT(12)/A-1(11)/CPP(40)	44 μm	3.23	0.5~1	○	○	○
比較例 1	PBT(12)/A-1(11)/LLDPE(30)	34 μm	0.99	0.5~1	×	×	×
実施例 8	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/CPP(70)	93 μm	6.37	0.5~1	○	○	○
実施例 9	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/CPP(50)	73 μm	5.91	0.5~1	○	○	○
実施例 10	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/CPP(40)	63 μm	5.47	0.5~1	○	○	○
実施例 11	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/LLDPE(70)	93 μm	6.85	0.5~1	○	○	○
実施例 12	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/LLDPE(50)	73 μm	5.51	0.5~1	○	○	○
実施例 13	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/LLDPE(30)	63 μm	5.49	0.5~1	○	○	○
実施例 14	PBT(12)/A-1(11)/CPP(40)	44 μm	3.66	0.5~1	○	○	○
比較例 2	PBT(12)/A-1(11)/LLDPE(30)	34 μm	2.28	0.5~1	×	×	×

【0074】実施例15及び比較例3

表2に示す構造の積層フィルムを実施例1と同様に作製し、以下に示す試験を行なった。結果を表2に示す。なお、比較例3の第一層としては、製造例3で製造したA-2を用いた。

(vi)ゲルボフレックステスト

A4版サンプル(積層フィルム)で円筒形を形成し、44

① ひねり込み圧縮(水平移動距離約9 cm)及び平行移*

* 動圧縮(水平移動距離約6.5 cm)して元に戻す動作を
設定回数だけ行なった後、ガスバリア性測定を上記(v)
水蒸気透過率測定に従って行ない、積層フィルムの柔軟
性の指標とした。設定回数条件は、60回/分で100
①回動作とした。

【0075】

【表2】

	積層フィルムの構造	ゲルボフレックステスト後の 水蒸気透過率($\text{g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{hr}$)
実施例 15	PBT(12)/A-1(11)/Ry(15)/CPP(70)	0.5~1
比較例 9	PBT(12)/A-2(30)/Ry(15)/CPP(50)	6~20

【0076】

【発明の効果】本発明の積層フィルムは、液晶ポリマー

層の第一層と、ヒートシール層を含む第二層との厚さを

それぞれ特定の厚さとするので、水蒸気バリア性に代表

(15)

特開2001-315267

29

30

される高度なガスバリア性等に優れ、しかも熱融着機能を有する層を備えた形であるため取扱い性に優れる。また本発明の容器は、該積層フィルムを用いるので、水蒸*

*気バリア性等に優れ、しかも容器としての機械的実用物性にも優れるので、産業界での広範囲における使用が期待できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

ターコード (参考)

C 0 8 L 101:02
101:06)

C 0 8 L 101:02
101:06)

F ターム (参考) 3E086 AB01 BA04 BA15 BA24 BB01

BB51 CA01

4F100 AK01A AK01B AK07 AK42

AK48 AK51G AK53G AK63

AL01A AL05A AN02A AS00C

BA02 BA03 BA10B BA10C

BA25 EC01 EC012 EH46

EH46Z EJ42 EJ422 GB16

JA11A JB16A JK17 JL12

JL12B JN10A YY00A

4J002 AC112 BN132 BN202 BN212

CD192 CF181